

СИМПОЗИУМ ПО ТЕРМОДИНАМИКЕ *

20—25 августа 1959 г. в Ваттенсе (Австрия) был проведен симпозиум по термодинамике. Симпозиум был организован Немецким Бунзеновским физико-химическим обществом, комиссией по термодинамике, подкомиссией по экспериментальной термохимии и подкомиссией по экспериментальной термодинамике Международного союза чистой и прикладной химии. Симпозиум проходил под общим руководством президента Немецкого Бунзеновского физико-химического общества и секретаря комиссии по термодинамике профессора К. Шефера; непосредственное руководство работой симпозиума осуществлялось профессором Инсбрукского Университета Е. Кремером. В работе симпозиума участвовало 135 ученых из 17 стран, из них 30 из Северной Америки и 20 из Великобритании; было прочитано 50 докладов.

Первая часть симпозиума, посвященная экспериментальной термохимии, включала 23 доклада. Содержанием восьми из них были работы по определению теплот сожжения в калориметрической бомбе. Наибольший интерес из этой группы докладов вызвал доклад В. Н. Хаббарда (Аргонская Национальная лаборатория), представляющий собой предварительное сообщение об успешном использовании калориметра с бомбой для сожжений в атмосфере газообразного фтора. Бомба была изготовлена из никеля, внутренняя поверхность ее покрыта устойчивой пленкой фторида никеля, образующейся при предварительном тщательном фторировании. Таким путем была достигнута инертность материала внутренней поверхности бомбы по отношению к фтору. Опыты по сожжению, имеющему характер взрыва, были проведены с 25 металлами и 15 неорганическими соединениями; предварительные результаты показывают, что для трех четвертей из этих веществ метод может дать надежные калориметрические данные.

Два доклада были посвящены новым работам с использованием калориметра с вращающейся бомбой. Перед сожжением в бомбу помещается соответствующий растворитель, и вращением бомбы после сожжения достигается образование однородного раствора продуктов сгорания в определенном термодинамическом состоянии. Этот метод, получивший развитие в последние годы, дает возможность получить с высокой точностью результаты по теплотам сгорания различных органических серусодержащих соединений. Д. В. Скотт (Бартлесвиль) описал дальнейшее развитие техники работ с калориметром с вращающейся бомбой в применении к фторорганическим и металлоорганическим соединениям и доложил результаты определения теплот образование 15 фторорганических соединений, а также тераметилсвинца, тетраэтилсвинца и декарбонила марганца. О развитии этого метода в применении к броморганическим соединениям доложил Бьеллеруп (Лунд); в докладе также проведено критическое сравнение данных по теплотам образования, полученных этим методом, с данными, рассчитанными независимым

* Публикуемый материал любезно прислан проф. Г. А. Скиннером (Манчестер). Перевод текста на русский язык осуществлен А. Ф. Воробьевым, Г. Л. Гальченко и В. П. Колесовым; редактирование — С. М. Скуратовым. Более подробное изложение прочитанных на симпозиуме докладов содержится в книге *Symposium on Thermodynamics*, 1959 г., имеющейся в библиотеке химического ф-та МГУ.

путем из теплот бромирования. Величины теплот образования, полученные автором из теплот сожжения, и Лэчером с сотрудниками в Колорадо из теплот реакций, оказались в удовлетворительном согласии.

Преимущества полиэтиленовых ампул над стеклянными при использовании их для помещения образцов жидкостей при сжигании последних в бомбе обсуждены в докладе *И. Маккла* (Белфаст); в дискуссии выяснилось, что несколько исследователей с большим успехом работали с ампулами из пластических материалов и что полиэтилен и полиэфиры являются вполне пригодными для изготовления ампул материалами.

В трех докладах сообщалось о новых работах с обычной (невращающейся) бомбой. *И. Д. Кокс* (Национальная Химическая лаборатория, Теддингтон) сообщил результаты определения теплот горения фенола и трех крезолов; *М. Коломина* (Мадрид) доложил о результатах исследования пяти алкилфенилкетонов и трех толуиловых кислот; *И. Тьеббс* (Лунд) доложил о теплотах горения бутаналя и пяти других соединений. В этих работах ошибка составляет $\pm 0,01\text{--}0,02\%$; такие результаты характерны для степени точности, достижимой в современной калориметрической практике сожжения в благоприятных случаях. *К. Т. Мортимер* (Киль) представил результаты по теплотам сгорания трифенилфосфина, окиси трифенилфосфина и триэтилфосфата. Исследование этих соединений трудно отнести к «благоприятному случаю» ввиду сложности анализа продуктов сожжения, поэтому погрешность 0,1% в работах Мортимера следует считать достаточно малой. Это дает основание полагать, что дальнейшее термохимическое изучение биохимически важных фосфорорганических соединений окажется возможным.

Измерению теплот химических реакций (отличных от реакций горения) посвящено три доклада. *Е. Дж. Прозен* (Н. Б. С. Вашингтон) сообщил о широком изучении в Национальном Бюро Стандартов термохимии бороводородов; было доложено об измерении теплот термического разложения бороводородов на элементы, теплот их гидролиза и теплот хлорирования. Измерена также теплота образования BCl_3 из элементов. Таким образом, теперь имеются надежные данные для теплот образования боргидридов и борной кислоты. Были рассчитаны также энергии связи для различных типов связей бора, включая трехцентровые «мостовые связи».

Прозеном предложена эмпирическая схема, использованная для интерпретации структурных особенностей комплексных гидридов бора. *Х. А. Скиннер* (Манчестер) доложил о термохимическом изучении некоторых реакций диборана, в частности реакций присоединения диборана к олефинам с образованием триалкилов бора. Эти реакции быстро проходят в среде диглима при комнатной температуре, вследствие чего появляется перспективный путь для расчета теплот образования триалкилов бора. *Н. Н. Гринвуд* (Ноттингэм) доложил о применении калориметрических измерений в жидкой фазе для определения теплот образования 1:1 и 1:2 донорно-акцепторных комплексов GaCl_3 , GaBr_3 , BCl_3 и BBr_3 с различными кислородными и азотными донорами. Теплоты образования комплексов трибромида выше, чем соответствующих трихлоридов с теми же донорами; теплоты образования BCl_3 с азотными донорами больше, чем соответствующих соединений GaCl_3 .

Два доклада посвящены термохимии сплавов. *О. Кубашевский* (Н. Ф. Л. Теддингтон) сделал обзор конструкций калориметров, применимых для измерения теплот образования сплавов, подробно рассмотрев при этом устройство калориметра, созданного в Национальной физической лаборатории для прямого измерения теплот образования твердых сплавов, получаемых путем нагревания при высокой температуре смеси металлических порошков. *А. Шнайдер* (Гётtingен) доложил о прямых измерениях теплот образования InSb , MgZn_2 , MgZn и $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$.

а также о косвенных определениях свободных энергий образования Fe_2Zr , Al_2Zr , Al_3Zr_2 и Al_2Zr_4 .

Три работы были посвящены теплотам смешения жидкостей. В одной из них *М. Л. Мак-Глэшан* (Ридинг) подчеркнул, что измерения теплот смешения должны проводиться в таких условиях, чтобы газовая фаза полностью отсутствовала, и описал остроумный калориметр, сконструированный для этой цели. Было доложено также о теплотах смешения паров соединений из рядов общих формул $\text{Si}(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Cl}_n$ и $\text{C}(\text{CH}_3)_{4-n}\text{I}_n$; полученные результаты обсуждены в свете представлений о «квазихимическом приближении». О теплотах смешения в двойных и тройных системах, образованных уксусной кислотой, пиридином и нормальными парафиновыми углеводородами (гексан, гептан и т. д.), доложил *В. Войчицкий* (Варшава). *В. Вагнер* (Дрезден) доложил о серии измерений коэффициентов активности, теплот смешения и объемов смесей хлортолуолов с бензолом.

Изучение химического равновесия было содержанием двух докладов. В одном из них *С. Саннер* (Лунд) сообщил об использовании техники газовой хроматографии для анализа веществ в реакции диспропорционирования $\text{MeSSMe} + \text{EtSSEt} \rightleftharpoons 2 \text{MeSSEt}$ при 25 и 60°. *А. Пако* (Бордо) доложил о серии работ по изучению равновесия в реакциях двойного разложения в твердом состоянии между BaSO_4 и Na_2CO_3 или K_2CO_3 .

Изучение термохимии Tl_2CO_3 , Tl_2CS_3 и BaCS_3 по результатам измерений давлений диссоциации этих веществ при различных температурах было содержанием доклада *Г. Гаттова* (Гётtingен). *Р. Перре* (Дижон) доложил об изучении условий образования и термодинамической устойчивости смешанных галогенидов, типа CuClBr . *И. Вадзё* (Лунд) доложил о новом адиабатном калориметре для прямого измерения теплот испарения при 25°, который может быть использован для работы с жидкостями, имеющими давление паров при комнатной температуре в пределах 5—100 мм рт. ст. Точность получаемых результатов ~0,5%.

Имеющиеся в литературе данные для теплоты диссоциации N_2 обсуждены *Г. Глёклером* (Дюгэм). *Л. Х. Лонг* (Эксетер) поднял интересный вопрос о соотношении между энергией диссоциации связи и энергией возбуждения валентного состояния на основе экспериментальных данных для связей металл-углерод.

Первая часть симпозиума была резюмирована *Ф. Д. Россини* (Питтсбург) и *Дж. Купсом* (Амстердам).

Профессор Россини напомнил основные стадии развития термохимии за последние 30 лет. Первая стадия характеризуется конструированием калориметров, обеспечивающих необходимую точность, вторая — получением веществ необходимой чистоты и современная стадия — распространением термохимических исследований на вещества, получение, очистка и анализ которых связаны с большими трудностями и требуют использования всех возможностей современной аналитической химии.

Вторая часть симпозиума содержала шесть сообщений. Первое из них сделано *Ф. Д. Россини* (Питтсбург) и посвящено современному состоянию вопроса о численных значениях основных констант физической химии. Из этих констант пять должны быть определены экспериментально, а остальные устанавливаются международным соглашением. Имеются также вспомогательные константы, являющиеся производными от основных. В 1951 г. принята точка плавления льда, как условная константа, и уточненные значения констант h , c , e , F и N . С 1960 г. предлагается ввести новую шкалу атомных весов, основанную на $C^{12} = 1,20000$; эта шкала будет отличаться от современной химической шкалы на фактор $42/1\,000\,000$ и от физической на фактор $317/1\,000\,000$. Три работы о термодинамической температурной шкале и ее реализации в международной шкале, доложены *Ван-Дейком* (Лейден), *Мозером* (Брауншвейг) и *Тингвальдтом* (Берлин).

В интервале 0—90° К были вновь определены точки кипения гелия и кислорода; результаты определений отличаются, соответственно, на 1/1000° и 1/100° от прежних значений 1937 и 1927 гг. Точки 4,215° К и 90,18° К (точка льда 273,15° К), представляющие, соответственно, температуру кипения гелия и кислорода, могут рассматриваться практически полностью соответствующими термодинамической шкале. Проведенные в последнее время различными исследователями определения температуры кипения *n*-Н₂ дали в среднем значение 20,379° К. Для вторичных постоянных точек в этом интервале температур имеются следующие значения: аргон, т. кип. 83,81° К; азот, т. кип. 77,35° К; кислород, тройная точка 54,34° К; *p*-водород, т. кип. 20,27° К; *n*-водород, тройная точка 13,95° К; *p*-водород, тройная точка 13,81° К; гелий, λ-точка 2,172° К.

В интервале между двумя постоянными точками — т. кип. кислорода (—182,97° С) и т. кип. серы (440,60,° С), — который в международной шкале охватывается измерениями температуры платиновым термометром сопротивления с расчетом по трехчленному уравнению, отклонения $\Delta T = T_{\text{термод.}} - T_{\text{междун.}}$ изменяются от +0,04° при —80° С до +0,13° при 400° С. В интервале от т. кип. серы до т. пл. золота, в котором международная шкала реализуется по интерполяционной формуле для э. д. с. Pt—Rh термопары, наибольшее отклонение ΔT составляет 1,7° С. Согласно новым измерениям можно считать т. пл. золота равной 1064,70° С, а не 1063°, принятой в международной шкале. Так как это очень большое изменение, то пока не будет других доказательств, преждевременно вносить исправление в международную шкалу.

Замена константы излучения 1,438 на 1,4388 и повышение точки золота на 1,76° С могли бы устранить различия между международной и термодинамической шкалами выше 1500° К.

Измерения температур выше точки золота методом оптической пирометрии обсуждено Тингвальдтом, главным образом в части экспериментального метода получения излучающей абсолютно черной поверхности от раскаленного твердого тела. Побочное излучение от раскаленных металлов является не черным излучением, поляризованным в широкой области. Если лучи от источника падают под углом в 45° на пластинку раскаленного металла, то общее излучение (отраженное и излученное) от пластиинки является неполяризованным черным излучением, соответствующим температуре раскаленного источника.

Две работы посвящены новым конструкциям калориметров. А. Р. Митам (Нац. Физ. лаб., Теддингтон) описал устройство и методику работы с массивным калориметром для определения теплот горения; калориметр изготовлен из серебра и снабжен вакуумной оболочкой. Коэффициент теплоотдачи этого калориметра гораздо меньше, чем у водяных калориметров. Внутренний объем калориметра составляет 97 мл; сожжение 0,2 г бензойной кислоты в нем вызывает подъем температуры в 3,5° С. Стандартное отклонение отдельного результата при сожжении в этом калориметре бензойной кислоты меньше, чем 1/5000.

Ф. Е. Виттиг (Мюнхен) описал детали конструкции и методику работы с высокотемпературным калориметром для термического исследования металлических сплавов.

Третья часть симпозиума была посвящена теме «Термодинамика фазовых изменений в конденсированных системах», и была организована подкомиссией по экспериментальной термодинамике. Открывая первое заседание, проф. Ньюэйт (Лондон) заявил, что целью настоящего собрания, так же как и предыдущего собрания в 1957 г., является поддержка работ, заполняющих пробелы в наших сведениях о термодинамических свойствах, и особенно о термодинамических свойствах чистых веществ.

Большинство выступавших обсуждало фазовые переходы в твердых веществах. Было сделано два общих обзора. Один из них — Майером (Чикаго), который сделал расчет термодинамики фазовых переходов

с учетом особенностей в свободной энергии Гельмгольца и подчеркнул, насколько ограничены типы переходов, которые могут быть полностью рассчитаны при современном развитии статистической механики. Второй доклад сделал *Мак-Каллох* (Бартлесвилл), в котором обрисовал в общих чертах эмпирически обоснованное разделение на семь типов переходов, имеющих место в углеводородах и родственных им соединениях в твердой фазе.

Уббелоде, Род и Бакл (Лондон) представили группу из трех работ, в которых рассмотрен механизм плавления и затвердевания. Они очень убедительно доказали, что представление классической термодинамики о плавлении, как о резком пересечении двух несвязанных между собой кривых свободной энергии, недостаточно для веществ, состоящих из сложных молекул или ионов.

Самая большая группа работ в этой секции представляла собой подробные исследования отдельных твердых систем. *Питцером* (Беркли) было показано, что на кривой теплоемкости окси серебра имеются два аномальных участка. Первый, при $20-40^\circ\text{K}$, еще не получил достоверного объяснения, а второй, при $370-470^\circ\text{K}$, связан с изменением поверхности и устранением дефектов кристаллов при отжиге. *Астон* (Пенсильвания) и *Вэструм* (Мичиган) представили измерения теплоемкости систем, содержащих высокосимметричные органические молекулы — «сферические молекулы Тиммермана». Такие системы представляют особый интерес, так как симметрия и «сглаженность» молекул допускают их плавление по отношению к ориентации без разрушения кристалла. Эта ориентационная энергия и энтропия связаны с одним или более переходами ниже истинной точки плавления. *Спайс* (Ливерпуль) сообщил о детальном изучении смесей дихлорида и дибромида этилена. Было давно известно, что первый из них при 180°K имеет резко выраженный максимум на кривой теплоемкости. При разбавлении дихлорида этилена дибромидом пик сдвигается к более низким температурам и становится менее отчетливым. Поведение этой системы, однако, усложнено частичной несмешиваемостью двух твердых веществ. Следует особо отметить термодинамическое исследование индана и индена *Сталлом* (Мичиган) ввиду высокой степени автоматизации калориметра. Оно вызвало много вопросов со стороны аудитории главным образом о времени, необходимом для достижения равновесия в твердых системах.

Обзор магнитных переходов в двухвалентных солях марганца, железа, кобальта и никеля был сделан *Стяутом* (Чикаго). Эти системы дают очень хорошие примеры энтропии ($R \ln n$), связанной с числом n возможных электронных состояний каждого иона. *Валлас* (Питтсбург) произвел очень детальное изучение различий между α и β -фазами Ta_2H и Ta_2D при помощи калориметрии и рентгенографии, а также путем исследования электрических и магнитных свойств. Результаты были интерпретированы с точки зрения различия в доле ближнего и дальнего порядка в распределении атомов водорода на промежуточных участках. *Шваб* (Мюнхен) сообщил об изучении фазового перехода α -кобальта в β -кобальт.

Последнюю группу составляли работы, которые касались жидких фаз, или такие, целью которых было приложение теории смесей.

Хисти (Лондон) изучил фазовое равновесие смесей криптона с аргоном и ксеноном. В точке плавления системы обладали смешиваемостью и в жидкой, и в твердой фазах, а форма кривых плавления доказывает правильность теории решеточного строения растворов Пригожина. К сожалению, в твердых фазах не всегда было достигнуто истинное равновесие. *Сторвик* и *Смит* (Иллинойс), исследовали термодинамические свойства смесей углеводородов и спиртов в жидкой и газовой фазах при температурах вплоть до критической точки газ — жидкость. Отклонение их результатов от данных, полученных для смесей, содержит-

жащих только углевороды, объяснено степенью и теплотой полимеризации молекул спирта. *Роулинсон* (Манчестер) указал, что нижняя критическая точка растворимости может существовать не только в смесях полярных жидкостей, но обычно также имеется в бинарных смесях углеводородов, если отношение размеров молекул компонентов достаточно велико. Такое поведение, по-видимому, является правилом для растворов высокополимеров, которые почти все разделяются на две фазы выше нормальной точки кипения растворителя.

Наконец, *Мунн* (Вена) сообщил о тщательном повторном изучении кривой раздела фаз вблизи нижней критической точки растворимости в системе вода + триэтиламин. Кривая имеет необычную и не объясненную точку перегиба.

Три работы, которые труднее классифицировать, были представлены: *Питцером* на тему «Термодинамика необратимых процессов», *Уайтом* (Огайо) на тему «Разделение орто- и пара- модификаций и изотопов методом избирательной адсорбции при низких температурах», и *Ватель-Марионом* (Дижон) — о спектрофотометрическом изучении ионизации двухвалентных солей металлов.
